



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Übersetzung der
europäischen Patentschrift**

⑧ **EP 0 697 135 B 1**

⑩ **DE 695 02 671 T 2**

⑤ Int. Cl.⁶:
H 01 J 29/89

②	Deutsches Aktenzeichen:	695 02 671.2
⑧	PCT-Aktenzeichen:	PCT/IB95/00109
⑧	Europäisches Aktenzeichen:	95 907 802.3
⑧	PCT-Veröffentlichungs-Nr.:	WO 95/24053
⑧	PCT-Anmeldetag:	16. 2. 95
⑧	Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung:	8. 9. 95
⑧	Erstveröffentlichung durch das EPA:	21. 2. 96
⑧	Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	27. 5. 98
④	Veröffentlichungstag im Patentblatt:	7. 1. 99

③ Unionspriorität:
94200541 03. 03. 94 EP

⑦ Patentinhaber:
Philips Electronics N.V., Eindhoven, NL

⑦ Vertreter:
von Laue, H., Dipl.-Ing., Pat.-Ass., 22335 Hamburg

⑧ Benannte Vertragsstaaten:
DE, ES, FR, GB, IT, NL

⑦ Erfinder:
OOMEN, Emmanuel, Wilhelmus, Johannes,
Leonardus, NL-5621 BA Eindhoven, NL

④ **ANZEIGEVORRICHTUNG MIT EINEM MIT EINER LICHT ABSORBIERENDEN SCHICHT VERSEHENEN
BILDSCHIRM**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 695 02 671 T 2

DE 695 02 671 T 2

Bildwiedergabeordnung mit einem Bildschirm mit einer lichtschluckenden Schicht

Die Erfindung bezieht sich auf eine Bildwiedergabeordnung mit einem Bildschirm mit einer lichtschluckenden Schicht aus einem anorganischen Netzwerk mit mindestens Siliziumoxid und mit einem Farbstoff.

Die Erfindung bezieht sich ebenfalls auf ein Verfahren zum Herstellen einer lichtschluckenden Schicht aus einem anorganischen Netzwerk aus mindestens Siliziumoxid auf einem Bildschirm einer Bildwiedergabeordnung in einem Solgel-Prozeß, wobei eine wässrige Lösung eines Alkoxysilans und eines Farbstoffs auf dem Bildschirm angebracht und durch Erwärmung in die Deckschicht umgewandelt wird.

Lichtschluckende Deckschichten zur Verringerung der Lichttransmission werden auf der Sichtseite des Bildschirms von Bildwiedergabeordnungen, wie Elektronenstrahlröhren, Flüssigkristall-Bildwiedergabeordnungen und flachen Elektronenwiedergabeordnungen verwendet um den Kontrast des erzeugten Bildes zu verbessern. Dadurch wird die Notwendigkeit vermieden, die Glaszusammensetzung des Bildschirms zu ändern und werden die Möglichkeiten vergrößert, die Lichttransmission auf einfache Weise auf einen gewünschten Wert zu bringen. Derartige Deckschichten verringern die Transmission des von der Umgebung eintreffenden Lichtes, sowie die Transmission des von den Phosphoren oder Farbfiltern herrührenden Lichtes. Weil die Deckschichten einheitlich angebracht werden können, ist die Transmission der Filterschichten ebenfalls einheitlich. Das eintreffende Umgebungslicht passiert die Deckschicht und den gläsernen Bildschirm, reflektiert daraufhin an der rauhen Phosphorschicht, bzw. an dem Farbfilter auf der Innenseite des Bildschirms und passiert abermals den Bildschirm und die Deckschicht. Wenn die Transmission der Deckschicht T beträgt, wird die Intensität des reflektierten Umgebungslichtes um einen Faktor T^2 verringert. Von den Phosphoren bzw. dem Farbfilter herrührendes Licht passiert nur einmal die Deckschicht, wodurch die Intensität dieses Lichtes nur um einen Faktor T verringert wird. Dies verursacht eine Zunahme des Kontrastes um einen Faktor T . Man unterscheidet Transmissions- oder T-Schichten, deren Absorption na-

hezu unabhängig ist von der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes und dadurch einen neutral-grauen Farbton aufweisen, und Farbart- oder C-Schichten, die ein oder mehrere Spektralgebiete des sichtbaren Lichtes selektiv schlucken. Im letzteren Fall wird die Absorption vorzugsweise in dem Spektralbereich zwischen den Emissionsspektren der

5 Phosphoren gewählt.

In der US Patentschrift US 4.987.338 wird eine Elektronenstrahlröhre mit einem Bildschirm beschrieben, der mit einer Deckschicht versehen ist, die aus einem Silizium(di)oxidnetzwerk und einem Farbstoff besteht, der eine selektive Lichtabsorption aufweist, die in dem Wellenbereich 575 ± 20 nm maximal ist. Die Patentschrift

10 beschreibt ebenfalls ein Verfahren zum Herstellen einer derartigen Schicht in einem Sol-Gel-Prozeß, wobei die wässrige alkoholische Lösung einer Alkoxysilanverbindung, wie Tetraäthylorthosilicat $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS), angesäuert mit Salzsäure und der ein Farbstoff hinzugefügt worden ist, im Schleuderverfahren auf einem Bildschirm

15 der Lösung fängt die Bildung von Silizium(di)oxid an. Durch Behandlung bei gesteigerter Temperatur wird die Silizium(di)oxidbildung beendet und ist eine Schicht aus einem Silizium(di)oxidnetzwerk gebildet, die zugleich den Farbstoff enthält.

In der nicht vorveröffentlichten Europäischen Patentanmeldung EP-A-603941 der Anmelderin wird ein Verfahren mit Hilfe eines Sol-Gel-Prozesses

20 zum Herstellen einer neutral schluckenden Deckschicht aus Silizium- und Metalloxyd und einem schwarzen Farbstoff beschrieben, wobei die Deckschicht eine verbesserte Lichtechtheit und eine chemische Festigkeit aufweist.

Ein Nachteil des bekannten Verfahrens ist, daß die maximal erreichbare Schichtdicke der Sol-Gel-Deckschicht $0,8 \mu\text{m}$ beträgt, wegen der großen Mengen zu

25 verdampfenden Wassers und Alkohols und des damit einhergehenden Schrumpfeffektes, der beim Aushärten auftritt. Dadurch nimmt die Gefahr vor Krakeliebildung in der Schicht bei größerer Schichtdicke zu. Die maximale Konzentration an Farbstoff in einer Sol-Gel-Schicht ist beschränkt. Bei größeren Mengen an Farbstoff werden die chemische Festigkeit und die mechanischen Eigenschaften, wie Härte und Ver-

30 schleißfestigkeit der Schicht verringert. Dies wird verursacht durch die Störung des Siliziumoxydnetzwerkes, wodurch außerdem der Farbstoff auswaschbar ist. Wegen der

geringen Schichtdicke der bekannten Sol-Gel-Schichten ist die maximale Farbstoffmenge in der Schicht beschränkt, wodurch die maximal erreichbare Lichtabsorption der Schicht beschränkt ist. Dies kann mit einer zweiten Sol-Gel-Schicht mit Farbstoff kompensiert werden, aber dies erfordert jedoch einen zusätzlichen Verfahrensschritt.

- 5 Die bekannten, relativ dünnen Sol-Gel-Schichten erfordern eine glatte (hochglänzend) polierte Bildschirmoberfläche, damit eine Deckschicht erhalten wird mit einer Hochglanzoberfläche. Dies bedeutet, daß die mittlere Rauigkeit R_a über die Substratoberfläche den Wert von $0,05 \mu\text{m}$ nicht überschreiten darf und daß die maximale Rauigkeit R_z nicht mehr als $0,3 \mu\text{m}$ betragen darf. Die Bildschirmoberfläche soll dazu eine teure Feinpolierbearbeitung erfahren, beispielsweise eine Polierbehandlung mit Ce_2O_3 .
- 10

- Es ist nun u.a. eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine Bildwiedergabeeinrichtung mit einem Bildschirm mit einer lichtschluckenden Schicht aus einem anorganischen Netzwerk aus Siliziumoxid zu schaffen, wobei diese Schicht mit einer Dicke über $0,8 \mu\text{m}$ durchaus angebracht werden kann, wodurch bei derselben Farbstoffkonzentration in der Schicht die Lichtabsorption größer sein kann als die der bekannten Deckschichten. Die Deckschicht soll gut an dem Glasbildschirm haften, soll homogen sein und soll gute mechanische Eigenschaften aufweisen, worunter eine große Härte und Verschleißfestigkeit. Die Deckschicht soll in einem Sol-Gel-
- 15 Verfahren angebracht werden können. Die Erfindung hat außerdem zur Aufgabe, ein einfaches Verfahren zum Anbringen einer derartigen Deckschicht auf einem Bildschirm zu schaffen, wobei dieses Verfahren insbesondere bei relativ niedriger Temperatur durchführbar sein soll, wobei keine Beschädigungen an Teilen der kompletten Bildwiedergabeeinrichtung, wie an einer Elektronenstrahlröhre, verursacht werden. Das
- 20 Verfahren soll sich außerdem dazu eignen, eine Deckschicht herzustellen, die gewünschtenfalls ein hochglänzendes Äußeres aufweisen kann, ohne daß eine Feinpolierbehandlung der Bildschirmoberfläche erforderlich ist.
- 25

- Die Aufgabe, eine Bildwiedergabeeinrichtung mit einem Bildschirm mit einer lichtschluckenden Deckschicht zu schaffen, wird erfüllt durch eine Bildwiedergabeeinrichtung, wie diese eingangs beschrieben wurde und die nach der Erfindung dadurch gekennzeichnet ist, daß in dem anorganischen Netzwerk der Deckschicht ein
- 30

Metalloxid eingebaut ist, aus mindestens einem Metall, gewählt aus der Gruppe, gebildet durch Al, Ti, Zr und Ge, und daß die Deckschicht zugleich ein kohlenstoffhaltiges Polymer aufweist, das über Si-C-Bindungen mit dem anorganischen Netzwerk chemisch gebunden ist.

- 5 Bei Einbau eines Oxids von Al, Ti, Zr und Ge oder eines Gemisches eines oder mehrerer dieser Metalloxide in das hybride Netzwerk aus Siliziumoxid und Polymeren stellt es sich heraus, daß die Deckschicht eine bessere Auslaugefestigkeit des Farbstoffes aufweist, wenn die Deckschicht mit Reinigungsflüssigkeiten, wie Athanol, Azeton, Ammoniak und Seifenlösungen in Berührung gebracht wird. Die
- 10 genannten Metalloxide geben der Deckschicht zugleich eine größere Beständigkeit gegen verdünnte Essigsäure und Salzwasser. Die Metalloxide verbessern außerdem die mechanischen Eigenschaften der Deckschicht, worunter die Härte, die Verschleißfestigkeit sowie die Kratzfestigkeit. Die Deckschicht enthält 1 bis 50 mol% und vorzugsweise 5 bis 35 mol% des genannten Metalloxids gegenüber dem Siliziumoxid. Unter-
- 15 halb 1 mol% tritt der günstige Effekt nicht in ausreichendem Maße auf, während über 50 mol% weiterhin keine Verbesserung auftritt und die Deckschicht unnötig teuer wird. Von den genannten Metalloxide weist Einbau von Aluminiumoxid die besten mechanischen Eigenschaften der Deckschicht auf.

- Die erfindungsgemäße Deckschicht ist ein hybrides anorganisch-
- 20 organisches Material und enthält außer dem anorganischen Netzwerk aus Silizium- und Metalloxid einen polymeren Komponenten. Bestimmte C-Atome des Polymers sind dabei chemisch an Si-Atomen des anorganischen Netzwerkes gebunden. Die polymeren Ketten sind mit den anorganischen Netzwerk verflochten und bilden damit ein hybrides anorganisches-organisches Netzwerk. Die chemische Bindung zwischen dem
- 25 polymeren Komponenten und dem anorganischen Netzwerk führt zu mechanisch starken und thermisch stabilen Deckschichten. Wegen des polymeren Komponenten in dem Siliziumoxidnetzwerk können dicke Deckschichten bis zu 100 µm hergestellt werden, ohne daß Rißbildung (Krakeliereffekt) in der Schicht auftritt. Die Haftung zwischen der Deckschicht und Glasoberflächen ist ausgezeichnet.

- 30 Beispiele polymerer Komponenten sind Polyäther, Polycarbonat und Polyvinyl.



Für Bildschirme werden Deckschichten mit einer Dicke von 0,5 bis 10 μm hergestellt. Bei solchen relativ dicken Schichten kann eine relativ große Menge Farbstoff gelöst oder eingebaut werden, wodurch die Transmission der Schichten gering und damit der Kontrast des reproduzierten Bildes hoch sein kann. Mit derartigen
5 relativ dicken Deckschichten ist es außerdem nicht notwendig, die Glasoberfläche des Bildschirms mit einer zeitraubenden Feinpolierbehandlung mit beispielsweise Ce_2O_3 zu bearbeiten. Raupolierung der Glasoberfläche mit Bimssteinpulver bis zu einer mittleren Rauigkeit (R_a) von 0,13 μm und einer R_z von 1,6 μm ergibt in Kombination mit einer erfindungsgemäßen Deckschicht mit einer Dicke von beispielsweise 2 μm
10 eine hochglänzend glatte Oberfläche. Für einen optimalen Effekt kann die Brechzahl an die des Glases des Bildschirms angepaßt werden. Die Brechzahl der Deckschicht läßt sich zwischen 1,45 und 1,60 variieren. Steigerung der Konzentration an Metalloxiden in der Deckschicht vergrößert dabei die Brechzahl, während einer Steigerung der Menge an polymeren Komponenten die Brechzahl der Deckschicht verringert.

15 Die erfindungsgemäße Deckschicht enthält einen oder mehrere Farbstoffe. Anorganische sowie organische Farbstoffe sind möglich. Beispiele sind u.a. Xanthene, worunter Rhodamin B (Colour Index 45170), Ftalozyanide und Azo-Farbstoffe. Mit Rhodamin B wird der Kontrast des Bildschirms erhöht, die Deckschicht bekommt dadurch aber eine Violettees Äußeres, was nicht immer erwünscht ist.
20 Zur Korrektur können der deckschicht noch ein oder mehrere Farbstoffe mit einem anderen Farbton hinzugefügt werden.

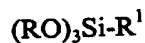
Meistens wird eine neutrales graues bis schwarzes Äußeres der Deckschicht erwünscht. Dazu kann in der Deckschicht ein schwarzer Farbstoff verwendet werden. Eine Vielzahl bekannter Farbstoffe ist ungeeignet, weil sie in der zu verwendenden Sol-Gel-Lösung unlöslich sind. Geeignete schwarze Farbstoffe zum Gebrauch in der erfindungsgemäße Deckschicht sind u.a. Orasol Black CMTM (Colour Index: Solvent Black 28) und Orasol BlackTM (Colour Index: Solvent Black 29) von Ciba Geigy; Zapon Black X51TM (Colour Index: Solvent Black 27) von BASF und Lampronol BlackTM (Colour Index: Solvent Black 35) von ICI. Mit diesen Farbstoffen
25 ist es möglich, hochglänzende schwarze Deckschichten herzustellen. Zu diesem Gebrauch ist Orasol Black CNTM (Volour Index: Solvent Black 28) wegen der hohen

- Lichtfestigkeit durchaus geeignet. Die chemische Strukturformel dieses letzteren Farbstoffes ist unbekannt; nach Angaben des Lieferanten ist es ein Mono-Azo-Chromkomplex. In dem Wellenlängenbereich zwischen 410 und 680 nm ist die Transmission der Filterschicht mit Orasol Black CNTM nahezu konstant und damit
- 5 spektral neutral. Je nach der gewünschten Transmission enthält die Deckschicht mehr oder weniger Farbstoff oder die Schichtdicke wird variiert.

Gewünschtenfalls kann die Deckschicht antistatische Eigenschaften aufweisen durch Einbau leitender Teilchen, wie Zinnoxidteilchen, ggf. mit Sb oder In dotiert, leitender Ionen wie Li⁺ oder leitender Polymere wie Polypyrrol.

- 10 Die Aufgabe, ein einfaches Verfahren zum Herstellen einer lichtschluckenden Deckschicht aus einem anorganischen Netzwerk mit mindestens Siliziumoxid auf einem Bildschirm einer Bildwiedergabeordnung zu schaffen, wird erfüllt durch ein Verfahren der eingangs beschriebenen Art, wobei die Deckschicht dadurch hergestellt wird, daß eine wässrige Lösung eines Alkoxysilans und eines Farbstoffs ange-
- 15 bracht und in einem Sol-Gel-Prozeß in die Deckschicht umgewandelt wird, und wobei dieses Verfahren nach der Erfindung dadurch gekennzeichnet ist, daß die Lösung ein Gemisch aus den nachfolgenden Stoffen aufweist:

– einem Trialkoxysilan mit der Formel:



- 20 wobei R eine Alkylgruppe und R¹ eine polymerisierbare Gruppe darstellt und wobei R¹ über eine Si-C-Bindung an dem Si-Atom chemisch gebunden ist,
- einer Alkoxyverbindung aus mindestens einem Metall, gewählt aus der Gruppe, die durch Al, Ti, Zr und Ge gebildet ist, und
- dem Farbstoff,

- 25 wobei durch die Wärmebehandlung die den Farbstoff enthaltende Deckschicht aus dem anorganischen Netzwerk aus Siliziumoxid und einem darin eingebauten Oxid des Metalls gebildet wird, sowie aus einem Polymer, gebildet aus der polymerisierbaren Gruppe R¹, wobei dieses Polymer über Si-C-Bindungen an dem anorganischen Netzwerk chemisch gebunden und damit verflochten ist.

- 30 Der Sol-Gel-Prozeß basiert auf der homogenen Hydrolyse und auf der Polykondensation aus Silizium- und Metallalkoxiden im Beisein von Wasser. Durch

Verwendung von Trialkoxysilanen und der Metallalkoxide wird ein dreidimensionales anorganisches Netzwerk gebildet. Die Gruppe R ist vorzugsweise eine C₁-C₅-Alkylgruppe. Das Trialkoxysilan enthält eine polymerisierbare Gruppe R¹, die über eine Si-C-Bindung an dem Si-Atom chemisch gebunden ist. Beispiele geeigneter polymerisierbarer Gruppen R¹ sind die Epoxy-, die Methakryloxy- und die Vinylgruppe. Geeignete Beispiele von Trialkoxysilanen mit polymerisierbaren Gruppen R¹ sind beispielsweise 3-Glyzidoxypolytrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan. Während des Sol-Gel-Verfahrens hydrolysieren und kondensieren die Alkoxysilane und Metallalkoxide zu einem anorganischen Netzwerk aus Silizium- und Metalloxiden, wobei die polymerisierbaren Gruppen polymere Ketten bilden, die über Si-C-Bindungen an dem anorganischen Netzwerk chemisch gebunden sind. Die Epoxygruppen können thermisch polymerisiert werden, wozu der Lösung ggf. eine Aminverbindung als Katalysator zugefügt werden kann. Zur Polymerisation der anderen Gruppen muß die Schicht mit UV-Licht bestrahlt werden. Die polymeren Ketten sind an dem anorganischen Netzwerk chemisch gebunden und damit verflochten. Dies führt zu mechanisch starken und thermisch stabilen Deckschichten. Das organische Polymer gibt dem hybriden Material eine hohe Zugfestigkeit, einen hohen Elastizitätsmodul und eine hohe Schlagfestigkeit, während das dreidimensionale anorganische Netzwerk aus Silizium- und den genannten Metalloxiden dem Material eine hohe Härte, eine hohe Kratzfestigkeit und eine hohe Druckfestigkeit gibt. Die Lösung enthält 20 bis 99 mol% des Trialkoxysilans mit der polymerisierbaren Gruppe gegenüber den übrigen Alkoxyverbindungen und vorzugsweise 30 bis 80 mol%.

Als Metallalkoxyverbindungen werden Verbindungen mit den nachfolgenden Formel verwendet:

25 $M(OR)_n$, wobei M = Al, Ti, Zr oder Ge; R eine C₁-C₅-Alkoxygruppe ist und n die Wertigkeit des Metalls M darstellt. Beispiele geeigneter Metallalkoxyverbindungen sind:

- Tetraäthoxygermanat $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOG),
Tetrabutoxyzirkonat $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ (TBOZ),
Tetrapropoxyzirkonat $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ (TPOZ),
Tripropoxyaluminat $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ (TPOAl),
5 Tributoxyaluminat $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ (TBOAl) und
Tetraäthoxytitanat $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOTi).

Die Lösung enthält 1 bis 50 mol% und vorzugsweise 5 bis 35 mol% der Metallalkoxyverbindung gegenüber den übrigen Alkoxyverbindungen. Durch Hydrolyse und Kondensation wird das entsprechende Metalloxid in das anorganische Netzwerk eingebaut. Dadurch werden die obengenannten Vorteile in bezug auf die chemische Festigkeit und Lichtfestigkeit der Deckschicht erzielt. Außerdem wird die Stabilität der Lösung durch Hinzufügung der genannten Metallalkoxyverbindungen verbessert, namentlich durch Hinzufügung eines Trialkoxyaluminats.

Die Lösung kann zugleich 0,01 bis 10 mol% gegenüber den Alkoxyverbindungen eines Aminoalkoxysilans, wie 3-Aminopropyltriäthoxysilan, oder andere Aminverbindungen wie Trimethylamin enthalten. Diese Aminverbindungen sind als Katalysator für die thermische Polymerisierung der Epoxygruppen wirksam.

Als Farbstoff können ein oder mehrere der obengenannten in der Lösung löslichen Farbstoffe verwendet werden, wie der lichtfeste schwarze Farbstoff Orasol Black CNTM (Colour Index: Solvent Black 28).

Eventuell kann durch Hinzufügung der obengenannten leitenden Komponenten zu der Lösung die Deckschicht antistatisch gemacht werden.

Nebst Wasser für die Hydrolysenreaktion enthält die Lösung ein oder mehrere organische Lösungsmittel, wie Äthanol, Isopropanol und Diacetonalkohol.

Die Lösung kann unter Anwendung der üblichen Verfahren auf dem Bildschirm angebracht werden, wie im Spritz- oder Sprühverfahren. Vorzugsweise wird die alkoholische Lösung im Schleuderverfahren auf dem Bildschirm angebracht. Nach Trocknung und Erhitzung auf 160°C während 30 Minuten entsteht auf diese Weise eine mechanisch starke, glatte und hochglänzende Filterschicht mit den gewünschten elektrischen undlichtschluckenden Eigenschaften.

Zum Erhalten einer homogenen, glatten Schicht kann es vorteilhaft sein, der Lösung einen oberflächenaktiven Stoff hinzuzufügen, beispielsweise in mengen von 0,001 bis 5 Gew.%. Durch die relativ milde Reaktionstemperatur kann die Aushärtung der Schicht auf dem Bildschirm einer kompletten Bildwiedergabeordnung erfolgen.

Die gebildete Deckschicht aus hybridem anorganisch-organischem Material kann viel dicker sein als 1 μm , beispielsweise 100 μm , ohne daß Rißbildung (Krakeliereffekt) in der Schicht auftritt. Rauhe Glasoberflächen mit einer mittleren Rauhigkeit (R_a) von beispielsweise 0,13 μm erhalten nach dem Anbringen einer derartigen Deckschicht mit einer Dicke von 2 μm im Schleuderverfahren ein glattes, glänzendes Äußeres. Dadurch erübrigt sich eine zusätzliche Feinpolierbehandlung der Glasoberfläche.

Zur Verbesserung der chemischen Festigkeit der Deckschicht wird der Deckschichtlösung ggf. bis zu 40 mol% gegenüber den übrigen Alkoxyverbindungen Alkyltrialkoxysilan oder Aryltrialkoxysilan hinzugefügt. Die Deckschicht erhält durch diese Hinzufügung einen mehr hydrophoben Charakter. Die Alkoxygruppen und die Alkylgruppe enthalten dabei 1 bis 5 C-Atome. Ein geeignetes Aryltrialkoxysilan ist beispielsweise Phenyltrimethoxysilan. Die Alkyl- und die Phenylgruppe sind nicht polymerisierbar.

Gewünschtenfalls kann der Deckschichtlösung eine geringe Menge eines Kohlenfluorsilans oder ein Silan mit einer als anderen hydrophoben Gruppe, wie einer Kohlenwasserstoff- oder Phenylgruppe hinzugefügt werden. Hinzufügung von nur 0,1 bis 1 mol% eines Kohlenfluorsilans gegenüber den weiteren Alkoxyverbindungen reicht zum Herstellen einer hydrophoben Deckschicht. Durch den apolaren Charakter des Kohlenfluorschwanzes setzt sich das Kohlenfluorsilan selektiv an die Oberfläche der Deckschicht und wird auf diese Weise eine sehr dünne hydrophobe Deckschicht gebildet. Diese dünne Deckschicht hat optisch keinen Effekt. Die Deckschicht wird dadurch wasserabweisend, wodurch die Farbstoffe nicht mehr mit wässrigen Lösungsmitteln ausgewaschen werden können. Außerdem lassen sich sichtbare Fingerabdrücke leichter von der Deckschicht entfernen. Ein geeignetes Kohlenfluorsi-

lan ist beispielsweise $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$. Der Kohlenfluorschwanz ist dann nach dem Sol-Gel-Prozeß an dem anorganischen Netzwerk chemisch gebunden.

Alle obengenannten Trialkoxysilanverbindungen können ggf. teilweise durch die entsprechenden Dialkoxysilanverbindungen ersetzt werden. Dialkoxysilanverbindungen führen an sich nicht zu einem dreidimensionalen Netzwerk, sondern zu linearen Polysiloxanketten. Die Härte der Deckschicht wird dadurch etwas abnehmen.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält die Deckschichtlösung die nachfolgenden Bestandteile:

- Alkoxyverbindungen mit den untenstehenden molaren Prozentsätzen:
 - 10 – 40 bis 90 mol% 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan
 - 5 bis 35 mol% Tributoxyaluminat
 - 0,01 bis 10 mol% 3-Aminopropyltriäthoxysilan
 - 0 bis 30 mol% Phenyltrimethoxysilan
 - 1 bis 10 Gew.% des schwarzen Farbstoffs mit Colour Index Solvent Black 28
 - 15 – ein organisches Lösungsmittel
 - Wasser.

Statt auf dem Bildschirm selbst, kann die Deckschicht auf einer transparenten Vorsattscheibe angebracht werden. Diese Vorsattscheibe braucht nicht aus Glas zu sein, sondern kann beispielsweise aus Polycarbonat hergestellt sein. Die Deckschicht sorgt dann zugleich für die gewünschte Kratzfestigkeit.

Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in der Zeichnung dargestellt und werden im folgenden näher beschrieben. Die Figur zeigt eine teilweise aufgeschnittene Ansicht einer Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Elektronenstrahlröhre.

25

Ausführungsbeispiel 1

Es werden 40 g Tributoxyaluminat in 48 g Isopropanol gelöst, dem 21 g Äthylacetacetat als Komplexmierungsmittel hinzugefügt wurden. Diese Lösung wird einem Gemisch der nachfolgenden Silane hinzugefügt:

16 g Phenyltrimethoxysilan

120 g 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan

9 g 3-Aminopropyltriäthoxysilan.

- 5 Danach werden 100 g Isopropanol und 100 g Diacetonalkohol hinzugefügt und vermischt. Danach wird das Gemisch dadurch hydrolysiert, daß schrittweise Wasser hinzugefügt wird bis die stöchiometrische Menge hinzugefügt worden ist, während das Gemisch mittels eines Eisbades gekühlt wird. Nachdem die ganze Wassermenge hinzugefügt worden ist, wird die Lösung 2 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wird der Farbstoff Orasol Black CNTM (Colour Index: Solvent Black 28)
- 10 hinzugefügt in einer Konzentration von 6 g je kg Flüssigkeit, wonach die Lösung gefiltert wird.

Die erhaltene Lösung enthält Alkoxyverbindungen mit den nachfolgenden molaren Prozentsätzen:

- 10 mol% Phenyltrimethoxysilan
- 15 65 mol% 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan
- 5 mol% 3-Aminopropyltriäthoxysilan
- 20 mol% Tributoxyaluminat.

- Die erhaltene Lösung wird danach im Schleuderverfahren mit einer Drehzel von 200 U/min. auf einem flachen Bildschirm angebracht und daraufhin
- 20 während 1 Stunde bei 160°C zum Aushärten gebracht. Die erhaltene Deckschicht hat eine Dicke von 4 µm. Die gebildete Deckschicht ist hochglänzend, neutral schwarz und weist eine mittlere Transmission von $20 \pm 2\%$ zwischen 420 und 680 nm auf.

Die Dicke der erhaltenen Filterschicht ist u.a. abhängig von der Menge an Lösungsmittel und von der Drehzahl beim Schleuderverfahren.

- 25 Die Deckschicht ist beständig gegen Auswaschen mit starker Säure, schwacher Base, Äthanol, Azeton, Wasser und üblichen Reinigungsmitteln.

Die Haftung der Deckschicht an der Glasoberfläche entspricht dem Klebestreifentest.

- Die Kratzfestigkeit der Deckschicht wird mit Hilfe eines kegelförmigen
- 30 Dimanten (Halbmesser 8 µm), der mit einer Kraft von 45 g über die Oberfläche bewegt wird, wobei kein mit dem bloßen Auge sichtbarer Kratzer gebildet werden darf.

Die Härte wird mittels des Bleistifttests geprüft, wobei Bleistifte unterschiedlicher Härte mit einer Kraft von 7,5 N in einem Winkel von 45° mit einer Geschwindigkeit von 0,05 m/s über die Oberfläche der Schicht bewegt werden. Die erfindungsgemäße Deckschicht hat nach dieser Prüfung einen Härtegrad von 7H bis 8H.

- 5 Die Abriebfestigkeit der Deckschicht wird dadurch bestimmt, daß mit einem Lion 50-50 Radiergummi mit einer Kraft von 10 N über die Länge von 25 mm zwanzigmal über dieselbe Oberfläche der Schicht gerieben wird. Dabei sind mit dem bloßen Auge keine Kratzer auf der geriebenen Oberfläche festzustellen.

- 10 Die Lichtechtheit der Deckschicht wird mit dem sog. Xenotest nach DIN 54003 und 54004 unter Verwendung eines "Heraeus Suntest CPS" Geräts getestet. Bei diesem Test wird die Deckschicht unter Innenraumverhältnissen tageslichtentsprechendem Kunstlicht ausgesetzt, und zwar derart, daß eine 24 stündige Aufenthaltszeit der Filterschicht in diesem Gerät einem Jahr Innenraumverhältnissen entspricht, getestet mit DIN Woll-Normen. Nach einer Beleuchtung entsprechend 4 Jahren Innenraumverwendung (DIN Woll-Norm 6) hat die Transmission der Schicht um
- 15 nur 10% zugenommen.

Ausführungsbeispiel 2

- Die Figur zeigt schematisch eine teilweise aufgeschnittene Ansicht einer an sich bekannten Elektronenstrahlröhre 1 mit einer Glashülle 2, die einen Bildschirm 3, einen Konus 4 und einen Hals 5 umfaßt. In dem Hals befindet sich ein Elektronenstrahlerzeugungssystem 6 zum Erzeugen eines Elektronenstrahls. Dieser Elektronenstrahl wird auf eine Phosphorschicht auf der Innenseite 7 des Bildschirms 3 fokussiert. Der Elektronenstrahl wird über den Bildschirm 3 in zwei senkrecht aufeinander
- 20 stehenden Richtungen mit Hilfe eines Ablenkspulensystems abgelenkt. Der Bildschirm 3 ist auf der Außenseite mit einer erfindungsgemäßen lichtschluckenden Deckschicht 8 versehen.
- 25

- Durch die Erfindung werden auf einfache Weise lichtschluckende Deckschichten mit einer Dicke von mindestens 0,5 µm und mit einer niedrigen
- 30 Transmission auf einem Bildschirm einer Bildwiedergabeanordnung angebracht. Diese relativ dicken Schichten weisen keine Rißbildung auf. Die Deckschicht kann hochglänzend erhalten werden, auch wenn der Bildschirm vor dem Anbringen der

- Deckschicht ein mattes Äußeres hat mit einer mittleren Rauigkeit R_a von $0,13 \mu\text{m}$. Die mittlere Rauigkeit R_a des bedeckten Bildschirms beträgt $0,03 \mu\text{m}$. Die Deckschichten sind lichteht und beständig gegen übliche Reinigungsflüssigkeiten. Aushärtung der Filterschicht bei 160°C , einer Temperatur die Bildröhren bestehen können,
- 5 führt zu kratz-festen und abriebfesten Schichten.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Bildwiedergabeeinrichtung mit einem Bildschirm mit einer lichtschluckenden Schicht aus einem anorganischen Netzwerk mit mindestens Siliziumoxid und mit einem Farbstoff, dadurch gekennzeichnet, daß in dem anorganischen Netzwerk der Deckschicht ein Metalloxid eingebaut ist, aus mindestens einem Metall, gewählt aus
 - 5 der Gruppe, gebildet durch Al, Ti, Zr und Ge, und daß die Deckschicht zugleich ein kohlenstoffhaltiges Polymer aufweist, das über Si-C-Bindungen mit dem anorganischen Netzwerk chemisch gebunden ist.
2. Bildwiedergabeeinrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Deckschicht 0,8 bis 10 µm beträgt.
- 10 3. Bildwiedergabeeinrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht 5 bis 35 mol% Aluminium gegenüber Silizium aufweist.
4. Bildwiedergabeeinrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer aus der Gruppe gewählt ist, die durch Polyäther, Polycarbonat und Polyvinyl gebildet wird.
- 15 5. Bildwiedergabeeinrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der schwarze Farbstoff mit Colour Index Solvent Black 28 als Farbstoff verwendet wird.
6. Verfahren zum Herstellen einer lichtschluckenden Deckschicht aus einem anorganischen Netzwerk mit wenigstens Siliziumoxid auf einem Bildschirm einer
 - 20 Bildwiedergabeeinrichtung mittels eines Sol-Gel-Prozesses, wobei eine wässrige Lösung eines Alkoxysilans und eines Farbstoffs auf dem Bildschirm angebracht und durch Erwärmung in die Deckschicht umgewandelt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung ein Gemisch aus den nachfolgenden Stoffen aufweist:
 - einem Trialkoxysilan mit der Formel:
- 25 $(\text{RO})_3\text{Si}-\text{R}^1$
wobei R eine Alkylgruppe und R^1 eine polymerisierbare Gruppe darstellt und wobei R^1 über eine Si-C-Bindung an dem Si-Atom chemisch gebunden ist,

- einer Alkoxyverbindung aus mindestens einem Metall, gewählt aus der Gruppe, die durch Al, Ti, Zr und Ge gebildet ist, und
 - dem Farbstoff,
- wobei durch die Wärmebehandlung die den Farbstoff enthaltende Deckschicht aus dem anorganischen Netzwerk aus Siliziumoxid und einem darin eingebauten Oxid des Metalls gebildet wird, sowie aus einem Polymer, gebildet aus der polymerisierbaren Gruppe R¹, wobei dieses Polymer über Si-C-Bindungen an dem anorganischen Netzwerk chemisch gebunden und damit verflochten ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die polymerisierbare Gruppe gewählt wird aus der Gruppe, die durch Epoxy, Methacryloxy und Vinyl gebildet ist.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallalkoxyverbindung Trialkoxyaluminat verwendet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Farbstoff der schwarze Farbstoff mit Colour Index Solvent Black 28 verwendet wird.
10. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung zugleich 40 mol% Alkyltrialkoxysilan oder Aryltrialkoxysilan gegenüber den übrigen Alkoxyverbindungen aufweist.
11. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung zugleich bis zu 1 mol% eines Kohlenfluorsilans gegenüber den weiteren Alkoxyverbindungen aufweist.
12. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung die nachfolgenden Bestandteile aufweist:
- Alkoxyverbindungen mit den untenstehenden molaren Prozentsätzen:
 - 40 bis 90 mol% 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan
 - 5 bis 35 mol% Tributoxyaluminat
 - 0,01 bis 10 mol% 3-Aminopropyltriäthoxysilan
 - 0 bis 30 mol% Phenyltrimethoxysilan
 - 1 bis 10 Gew.% des schwarzen Farbstoffs mit Colour Index Solvent Black 28
 - ein organisches Lösungsmittel
 - Wasser.

PHN 14.771 EP

16 24.07.99 06:135

13. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung im Schleuderverfahren auf dem Bildschirm angebracht wird.

24.07.98
EP 0 697 136 B1

